

국내외기술정보

고분자의 준거시적 모형화(Meso-Scale Modeling) 및 식품에의 응용(I)

조용진·황재관
산업화연구부

목 차

- | | |
|-------------------|----------------------------|
| 1. 서 론 | 4. 고분자의 준거시적 관점의 컴퓨터 시뮬레이션 |
| 2. 컴퓨터 시뮬레이션 | 5. 준거시적 접근방법의 식품과학에의 이용 |
| 3. 고분자 시스템에 대한 연구 | 6. 결 론 |

1. 서 론

준거시적 모형은 식품분야의 응용에 큰 잠재력을 가진 새로운 고분자 컴퓨터 시뮬레이션 방법 중의 하나이다. 고분자 시스템, 특히 생고분자 시스템은 원자 수준에서부터 거시 규모까지의 범위에 걸쳐 상이한 길이 특성에 따라서 공간구조상의 차이를 보인다. 여기서 준거시 수준이란 원자 수준(수 nm의 크기)보다는 크고 거시 수준(마이크로 수준 이상)보다는 작은 길이 영역을 의미한다. 그러므로 준거시 수준의 모형화는 대단히 많은 수의 원자를 다루는데 있어 기존의 원자 수준 모형과는 사뭇 다른 관점에서 이루어져야 한다. 기존의 원자 수준 모형은 준거시적 관점에서 문제를 다루기에는 유용한 도구로서 사용되기 어려운 형편이었다. 따라서 여기서는 고분자 시스템의 컴퓨터 시뮬레이션을 위한 새로운 모형으로서 준거시 모형(meso-scale model)에 대한 이해를 돕기 위하여 컴퓨터 시뮬레이션 및 그의 사용에 관한 일반적인 사항을 소개하고, 나아가서 식품 분야의 고분자 문제를 해결하기 위한 준거시 모형화의 특징들에 관하여 설명하고자 하였다.

2. 컴퓨터 시뮬레이션

자연의 법칙을 올바르게 기술하는 것으로 믿어지는 몇 개의 기본 방정식 외에 통계역학 및 열역학 분야에서는 매우 잘 수립된 많은 원리들이 있다. 통계역학에 관한 이러한 방정식과 원리들을 “제 1 원리 집단”이라고 부르기로 하자. 이러한 “제 1 원리 집단”은 과학기술 분야에서 만나는 많은 복잡한 현상들을 이해하는 데 있어 유용한 기본 골격을 제공하고 있다. 그러나 “제 1 원리 집단”으로부터 과학 분야의 관심 문제를 직접 풀 수 있는 경우는 흔하지 않다. 왜냐하면 많은 관심 현상들은 수많은 입자(Avogadro의 수 이상)들의 집단적 작용 및 상호작용의 결과로서 나타나 대단히 복잡하기 때문이다. 액체 결정 분자의 nematic-isotropic transition, ferromagnetism, 액체-고체 상전이, 고분자 용액의 점탄성 성질, 초전도 현상, 생물 시스템의 self-organization 등은 상호작용 문제의 여러가지 예들이다. 이와 같은 상호작용 문제에서는 한 입자의 운동이 다른 입자들의 운동과 격리될 수 없는 양태로 상호작용이 일어나기 때문에 수치 해석을 이용하는 경우 조차도 현상을 설명하기 어

려운 형편이다.

2.1 물리적 모형

모형이란 “제 1 원리 집단”으로부터 직접 유도된 하나의 시스템을 정확하게 기술하는 것과는 달리 물리적 시스템의 특정 성질 또는 현상을 근사적으로 형상화한 형태이다. 하나의 모형은 물리적 직관, 경험 그리고 실험적 관찰로부터 형성된다. 모형은 시스템을 정교하게 기술하는 방법보다 훨씬 단순함에도 불구하고 여전히 수많은 입자들의 상호작용의 문제로 취급되어야 하기 때문에 대부분의 경우 모형을 해석학적으로 다루는 것은 거의 불가능하다.

근년에는 컴퓨터 능력의 지속적인 향상으로 인하여 컴퓨터 시뮬레이션은 과학기술 분야의 중요한 수단으로 자리잡게 되었다. 컴퓨터 시뮬레이션은 모형의 예측 현상 및 그에 따른 의미를 신속하게 결정하기 위하여 모형을 기술하는 수학적 방정식을 컴퓨터를 이용하여 푸는 것이다. 또한 역으로 컴퓨터 시뮬레이션은 복잡한 현상을 신속하게 해석함으로써 매우 정교한 모형을 개발하는 데 사용될 수 있다.

2.2 과학적 탐구의 새로운 방법

분자동력학(molecular dynamics) 및 몬테-카를로 시뮬레이션(Monte-Carlo simulation)은 컴퓨터 시뮬레이션을 위해 널리 사용되고 있다. 컴퓨터 시뮬레이션은 개념적으로 간단하고 응용성이 광범위하기 때문에 매우 유용한 수단이다. 분자동력학 또는 몬테-카를로 시뮬레이션에 의해 만들어진 모형을 이용하여 예측된 결과가 실험적 관측치와 일치할 수 있고 그렇지 않을 수도 있다. 그 결과로서도 일치할 경우 사용된 모형은 우수한 모형으로 평가를 받고, 그 모형으로부터 시스템의 여러가지 본질적 성질들을 파악할 수 있게 된다. 만약 모형에 의한 예측 결과가 실험치와 일치하지 않는다 하더라도 여전히 그 모형은 유용성을 가지게 되는데, 그 이유는 실패의 원인이 되는 모형의 요인을 밝혀

내는 기회를 제공하게 되고 컴퓨터 시뮬레이션에 의한 반복을 통해 우수한 모형을 개발하고 나아가서 시스템의 본질적 성질을 파악하는 것이 가능하기 때문이다. 컴퓨터 시뮬레이션에 의한 방법은 연구의 비용과 시간을 크게 절감할 수 있다. 컴퓨터 시뮬레이션은 실험을 필요로 하지 않기 때문에 이론적 방법으로 간주되고 있으나 결과는 계산 또는 모의실험이 이루어지기 전까지는 아직 미지의 상태이므로 컴퓨터 시뮬레이션 역시 실험적 방법이라고 하기도 한다.

그동안 이론적 또는 실험적 접근이 어려웠던 많은 복잡한 현상들이 컴퓨터 시뮬레이션에 의해 이해되고 있다. 예를 들면, 혼돈 이론, fractals, self-organization, 단백질 folding, 비선형 동역학, 격자장 이론 등은 강력한 컴퓨터와 컴퓨터 시뮬레이션에 의해 보다 용이하게 다루어지고 있다. 역시 컴퓨터 시뮬레이션이 도입되지 않았더라면 고분자에 관한 준거시적 관점의 문제들을 다루는 것은 가능하지 않았을 것이다.

컴퓨터 시뮬레이션은 원자의 관점, 거시적 관점 그리고 준거시적 관점의 3영역으로 구분되어 다루어질 수 있다. 원자 관점의 컴퓨터 시뮬레이션은 원자 및 이온의 위상에 대해 양자역학적 계산과 에너지 최소화 이론에 의해 분자의 전자 구조, 원자 구성 등에 관한 구체적인 연구에 이용되고 있다. 원자 관점의 컴퓨터 시뮬레이션 문제에서는 대부분의 경우 수백 또는 수천 개 정도로 비교적 적은 수의 입자가 다루어진다. 원자 관점의 문제로서 결정 구조 예측, 작은 분자의 평형 상태, IR, Raman 및 NMR 스펙트럼 예측, 단백질 분자의 결합 구조, 단결정 표면에서의 분자 흡착 등이 있다.

준거시적 관점의 컴퓨터 시뮬레이션은 원자 및 분자들을 연속체의 관점에서 다룬다. 준거시적 관점의 문제로서는 유체 운동에 관한 Navier-Stokes식의 수치해, 외력에 의해 변형된 고체의 stress-strain 관계의 수치해, 그리고 고분자 용액의 점탄성 유동의 수치해 등이 포함될 수 있다. 준거시적 관점의 컴퓨터 시뮬레이션에서 하나의 특징은 시스템(물질)의 거시적 거동을 기술하는 수식들에 의해 지배방정식(governing equations)을 이

루고 있다는 것이다. 지배방정식은 필드(field)와 그 필드에 대한 시스템의 반응 사이의 관계를 규정하게 된다. 여기서 필드란 온도구배, 외력, 외부에서 가해진 전기장, 유체 유동시의 속도구배 등을 의미한다. 이와 같은 필드의 강도가 어느 정도 작은 상태라면, 시스템의 반응은 필드의 강도에 비례적으로 나타나게 되며, 따라서 그 반응은 시스템의 고유성질이 된다. 이것이 통계역학에서 fluctuation-dissipation theorem이다. 한 물질의 고유성질은 그 물질을 구성하고 있는 많은 입자들(전자, 원자핵, 원자, 분자 등)의 상호작용의 결과로서 나타난 것이며, 물질의 고유성질을 예측하는 것은 매우 어려운 문제이다. 일반적으로 준거시적 수준은 수 nm부터 micron 단위의 범위에 있으며, 준거시적 컴퓨터 시뮬레이션 문제는 고분자, colloid, 복합유체, 식품과학, biotechnology 등에서 발견할 수 있다. 이러한 준거시적 컴퓨터 시뮬레이션은 원자 관점의 시뮬레이션을 통해서 효과적으로 연구하기에는 너무 큰 시간과 길이 규모의 문제를 다룰 때 매우 효과적으로 사용될 수 있다.

예로서, 고분자의 self-diffusion이 분자량에 의존하는 정도를 이해하기를 원했다고 가정하자. 분자량이 2배로 증가되었을 때 self-diffusion coefficient는 어떤 요인에 의해 감소될 수 있겠는가? 원자 관점의 컴퓨터 시뮬레이션에서는 이러한 문제에 대해 설명하는 것이 쉬운 일이 아니다. 또한 액상의 고분자에서 긴 사슬 모양을 가지는 분자의 회전 반경은 약 50nm될 수 있을 것이다. 이러한 고분자는 그에 상응하는 크기의 부피를 차지하게 된다. 만약 50nm³의 부피를 생각해 본다면 1억 개 정도의 원자를 포함하게 될 것이다. 현재 원자 관점의 분자동력학 시뮬레이션은 기껏해야 수백 개 정도의 원자들로 구성된 시스템을 다루고 있어 1억 개의 수는 원자 관점의 컴퓨터 시뮬레이션에서는 너무 많은 수가 되는 것이다.

3. 고분자 시스템에 대한 연구

고분자 시스템은 연구대상에 따라 화학, 물리학,

레올로지, 공학 등의 분야를 포함한다. 연구대상을 특정 분야로 한정하는 것은 용이하지는 않지만 여기서는 고분자 화학은 원자수준 분야로, 고분자 물리학은 준거시적 분야로 분류하기로 한다.

3.1 고분자 연구과제의 유형

먼저 원자수준의 고분자 화학 연구분야에 대한 예로는 전자구조 결정, 전자 전하의 분포, 진동주기의 계산, 구조 에너지, 중합반응 기작, 고분자 결정구조의 상세한 구조, 고분자의 UV 흡착 및 광분해 기작 등으로서 이들은 상대적으로 미시적 수준(microscopic level)에서의 연구가 필요하다.

한편 준거시적 수준의 고분자 물리학 연구분야로는 고분자의 혼합성과 분자량과의 관계, 확산과 고분자의 구조적 특성과의 관계, 고분자의 점탄성과 분자량, 농도, 분자량 분포와의 관계, 고분자의 물리적 강도, 고분자 그물구조의 강도, 고분자 그물 구조의 팽윤 등을 예로 들 수 있다.

3.2 준거시적 고분자 연구의 특징

고분자 물리학 분야에 있어서 준거시적 접근 방법은 분자의 구조와 물성간의 상호관계를 연구하는데 이용된다. 여기서 분자적 구조라는 것은 화학적 반복단위인 단위체(monomer)가 반응 조건에 따라 서로 연결되면서 직쇄형 고분자(linear polymer), 별모양의 측쇄형 고분자(star-like branched polymer) 또는 block copolymer 등을 형성하는 것을 의미한다. 물리적 특성은 점탄성, 확산, 상분리, 인장강도, 유전함수(dielectric function) 등을 의미한다. 화학적으로는 다른 단위체를 가지고 있는 경우에도 분자적 구조가 비슷한 고분자들은 물성에 공통점을 갖는 경우가 있다. 마찬가지로 동일한 단위체로 이루어진 고분자도 그 구조가 다른 경우에는 물성에 큰 차이를 나타낸다. 이들에 관한 예는 다음의 참고서적에 잘 나타나 있다 (Ferry, J.D. : Viscoelastic Properties of Polymers. John Wiley & Sons, New York, 1980). 특히 준거시적 접근을 이용한 고분자 연구는 분자 등

력학(molecular dynamics) 분야로서 분자간의 엉킴(entanglements)에 의한 분자운동의 위상적 제한(topological constraint)과 밀접한 관련이 있다. 고분자가 농후한 용액에서 서로 엉키게 되면 분자운동은 상당한 제약을 받게 되는데 이러한 조건에서의 동력학은 점탄성을 이해하는데 매우 중요하다.

또한 준거시적 방법을 이용한 고분자 연구는 분자 상호작용, 즉 배제 부피 상호작용(excluded volume interactions), 정전기적 상호작용(electrostatic interactions), 유체동력학적 상호작용(hydrodynamic interactions) 등의 연구에 활용된다. 배제 부피 상호작용은 분자간의 엉킴을 유발하여 결과적으로 점탄성에 큰 영향을 준다. 한편 전기적 전하를 갖는 고분자는 분자의 전하 부분과 용매의 정전기적 상호작용을 가지게 되며, 또한 용매 내에서 고분자는 체인간에 유체동력학적 상호작용을 갖는다. 이들 상호작용은 조건에 따라 분자운동에 매우 복잡한 변화를 주기 때문에 이들 시스템을 컴퓨터 시뮬레이션하는 것은 용이하지 않다.

고분자 연구에 있어서 준거시적 접근은 광범위한 시간 및 거리에 관한 관점을 필요로 한다. 작은 분자나 원자는 일정한 시간과 거리에 대한 측량기준을 가지고 있어서 특징적인 시간, 거리 및 에너지에 관한 값을 고려하면 물리량(physical quantity)을 쉽게 구할 수 있다. 반면에 거대분자의 경우에는 광범위한 시간 및 거리 개념이 중요하다. 즉 거대분자는 일부의 인접한 단위체의 빠른 지역적 운동이나, 혹은 엉킴에 의하여 전체 단위체가 매우 늦은 운동을 보일 수도 있다.

준거시적 접근에 의한 고분자 연구는 보편성(universality)을 가지게 되는데, 이는 비록 물리적으로는 다른 시스템이지만 원자적 차원에서의 특성에 의존하지 않으면서 비슷한 장과장 길이 특성을 나타내는 것을 의미한다. 보편성은 공간의 차원, order parameter의 성분수, order parameter의 대칭성 등 비교적 적은 수의 질량특성에 의존한다. 주요현상에 관한 보편성과 체인 구조에 관한 통계에는 강한 유사성이 있다. 이러한 유사성을 연구하는 것은 준거시적 접근방법의 주요 과제이다.

4. 고분자의 준거시적 관점의 컴퓨터 시뮬레이션

많은 모형들은 고분자 물리학 문제의 기초적 이해를 제공할 수 있다. 특정 모형의 선정은 관심 대상의 특성에 의해 좌우된다. 예를 들면, 용매에 용해되어 있는 사슬 모양의 고분자 배열을 이해하기 위하여 하나의 고분자는 구슬과 스프링으로 이루어진 스트링(string)으로 모형화될 수 있다. 이와 같이 평형상태를 이루는 배열은 준거시적 시뮬레이션에 의해 샘플화될 수 있다. 고분자의 준거시적 문제에 대한 컴퓨터 시뮬레이션은 몇가지 난관을 가지고 있다. 준거시적 모형은 많은 고분자들로 이루어진 시스템을 시뮬레이션하는 데 필요하다. 거대분자의 준거시적 모형은 고분자를 구성하고 있는 모든 원자들을 규정하는 방법 대신에 고분자의 반복단위를 나타내는 분절(segment)들의 스트링 형태로 표현된다.

고분자의 준거시적 문제에서는 매우 큰 시스템을 대상으로 컴퓨터 시뮬레이션이 이루어지게 된다. 액체 상태의 고분자에서 한 사슬이 확산되는 현상은 격리된 한 사슬이 용매내에서 확산되는 경우와는 매우 다르게 나타나게 된다. 대부분의 준거시적 문제에서는 고분자들이 상호작용하는 현상을 다루게 되는데, 이것은 수많은 사슬이 엉켜있는 복잡한 시스템을 다루기 위해 수천 또는 수만 개의 입자(고분자의 분절에 해당)로 구성된 시스템을 시뮬레이션해야 함을 의미한다. 고분자의 준거시적 문제에서는 복잡한 평형 배열에 대한 시뮬레이션이 요구되며, 이때 매우 빠른 계산속도가 필요하게 된다. 현재 매우 복잡한 수백 개의 사슬의 평형 배열에 대해 컴퓨터 시뮬레이션을 하게 될 경우 매우 빠른 workstation이나 슈퍼컴조차도 CPU 시간으로 수일 또는 수주의 시간이 소요될 수 있다. 더 빠른 계산 방법을 개발하는 것은 고분자의 물리학 문제를 해결하는 데 매우 중요하며, 최근의 병렬처리 계산 방법을 통해 계산 속도는 크게 향상되고 있다.

고분자의 준거시적 문제에서는 비평형 과정에

대한 시뮬레이션을 하게 된다. 고분자로 이루어진 시스템에서는 사슬의 복잡성과 높은 분자량을 가지는 요소들 때문에 비평형 상태에서 평형 상태로 이완되는 것은 작은 분자들로 이루어진 시스템의 경우보다 훨씬 느리게 나타난다. 그러므로 고분자 시스템은 변형에 대한 기억 효과(고분자의 점탄성 중에서 탄성)를 나타낸다. 사실 조밀한 고분자 물질의 분절은 진정한 열역학적 평형에 결코 도달하지 못한다. 열적 평형은 또한 비등방성(anisotropy)일 수 있다. 그러므로 외부 필드에서 비등방성 변형, 열팽창, 가열, 극화 또는 자화 등을 통하여 환경과 에너지를 교환하고 있는 시스템에 대해서 시뮬레이션하는 것이 필요하게 된다.

4.1 유효 포텐셜의 결정

준거시적 관점의 컴퓨터 시뮬레이션에서는 고분자를 구성하고 있는 원자의 향으로 표현하지 않는다. 대신에 고분자는 사슬의 길이(분자량), 화학적 반복 단위의 크기, 사슬의 견고성, 반복 단위들 상호작용시의 자유 에너지, 분자구조(반복 단위가 고분자를 형성하기 위해 연결된 구조) 등에 의해 기술된다. 준거시적 관점에서는 단위체(monomer)와 같은 반복단위는 고분자 시스템을 구성하는 기본 단위로 취급된다. 반복단위를 분절(segment)이라 부른다면(현재 공인된 용어는 아님) 분절은 고분자를 구성하는 단위라 할 수 있다. 단위체는 분절로서 취급될 수 있으나 분절은 하나 또는 그 이상의 단위체를 포함할 수 있다. 그러므로 고분자에서 분절의 수는 사슬길이(분자량)에 비례하게 된다.

분절은 고분자를 표현하기 위한 원시 모형(crude model)에서 단순히 임의로 선정된 구성단위는 아니다. 여기서는 분절의 특성을 정성적으로 결정하는 방법에 대해서 논의하는 것으로 국한될 뿐이며, 정량적으로 분절의 특성을 기술하는 것은 여기서의 관점 밖에 해당된다.

이제 몇가지 기호에 대해 정의를 해보기로 하자(그림 1 참조). 어떤 사슬의 임의의 분절을 A_i 로 표시하고, 그 분절의 최인접 분절을 A_{iii} , 차순의 최

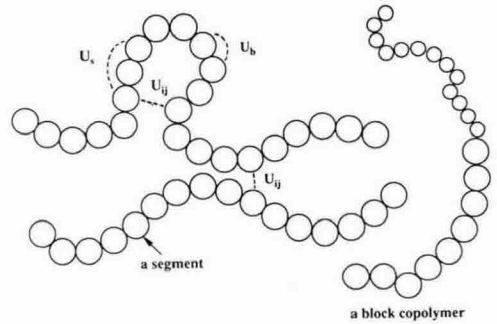


Fig. 1. Schematic of chains of segments. \bigcirc = Segments(not necessarily hard spheres with well-defined surfaces). Segments are defined only by their effective potentials. \dots = Segments involved in each type of effective potential. Two blocks of different size of segments = a block copolymer.

인접 분절을 A_{iii} 로 표시하며, 나머지 모든 분절과 다른 사슬의 임의의 분절을 A_j 로 표시하기로 하자. A_i 와 A_{iii} 의 상호작용은 U_{ii} 라 하고, A_i 와 A_{jj} 의 상호작용은 U_{ij} 라 하자. 그리고 A_i 와 A_j 의 상호작용은 U_{ij} 라 하자. 만약 U_{ii} 가 유일한 상호작용이라면 그것은 스프링형 상호작용이 되고 그 모형은 "Rouse 모형" 즉, "스프링-구슬 모형"이라 불린다.

U_{ij} 의 존재 유무는 고분자 통계역학 및 동력학에 크게 영향을 주게 된다. 분절들이 U_{ij} 를 통해서 상호작용을 한다면 그 문제는 many-body 문제로 되고(하나의 고분자만을 포함하고 있는 경우라도), 근사적 접근 방법에 의해서만 문제가 풀어질 수 있다. 여기서는 모든 분절들이 U_{ii} , U_{ij} 및 U_{jj} 를 통해서 상호작용을 한다고 가정하자. 그러면 다양한 고분자 물리학 문제들이 다음에 소개하는 모형에 의해 기술될 수 있을 것이다.

대부분의 고분자 물리학 문제에서 U_{ii} 는 스프링형 상호작용이 되는 것으로 가정하고 있지만 여기서는 U_{ii} 및 U_{ij} 모두 스프링형 상호작용으로 가정하였으며, U_{ij} 는 Lennard Jones potential로 가정하였다. U_{ii} 및 U_{ij} 는 다음 (1)식과 같이 표시될 수 있다.

$$U = \frac{1}{2} K_{ij} (r_{ij} - b_{ij})^2 \dots\dots\dots(1)$$

여기서 $U : U_b$ 또는 U_s

k_{ij} : 스프링 상수 (A_i 와 A_{ij} 사이, 또는 A_i 와 A_{iii} 사이)

b_{ij} : 스프링 길이 (A_i 와 A_{ii} 사이, 또는 A_i 와 A_{iii} 사이)

r_{ij} : 상호작용하는 두 분절 사이의 거리

상호작용 U_{ij} 는 다음 (2)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$U_{ij} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \dots\dots\dots(2)$$

여기서 ϵ_{ij} : U_{ij} 의 강도 (힘)

σ_{ij} : U_{ij} 의 작용 범위

(1)과 (2)식에서 U_b , U_s 및 U_{ij} 는 상호작용의 자유 에너지로서, 분절로 정의된 두 원자 집단간의 상호작용을 의미한다. 두 원자 집단(분절)이 서로 접근할 때 상호작용의 포텐셜 에너지(potential energy)는 변하게 되고 여러가지 가능한 위치 변동으

로 인한 엔트로피 및 방향성 또한 변하게 된다. 그러므로 U_b , U_s 및 U_{ij} 를 상호작용의 자유 에너지라 할 수 있다. 그러나 편의상 (1)식과 (2)식에서 주어진 것과 같이 U_b , U_s 및 U_{ij} 를 분절의 유효 포텐셜(effective potential)이라 정의하기로 한다.

파라메타 ϵ_{ij} 은 U_{ij} 의 강도를 나타내는 물리량이며 에너지의 단위를 가지게 된다. 파라메타 σ_{ij} 는 인접한 두 분절이 서로 영향을 주는 거리를 나타내는 물리량이며 길이 단위를 가지게 된다. 그러므로 σ_{ij} 는 분절에 의해 차지되어 배제 부피(excluded volume)와 관계되는 물리량이다. 고분자의 준거시적 모형과 유효 포텐셜은 그림 1과 같다. U_b 및 U_s 의 파라메타는 주어진 사슬의 stiffness를 반영하기 위해 조정될 수 있다. 예를 들면, U_s 에서 b_{ij} 및 k_{ij} 는 사슬의 견고성 또는 유연성의 넓은 범위를 시뮬레이션 하기 위해 조정될 수 있다. 그림 2A는 매우 유연한 사슬의 모습이고(k_{ij} of $U_s = 0$), 그림 2B는 매우 견고한 사슬의 모습이다(k_{ij} of U_s is large).

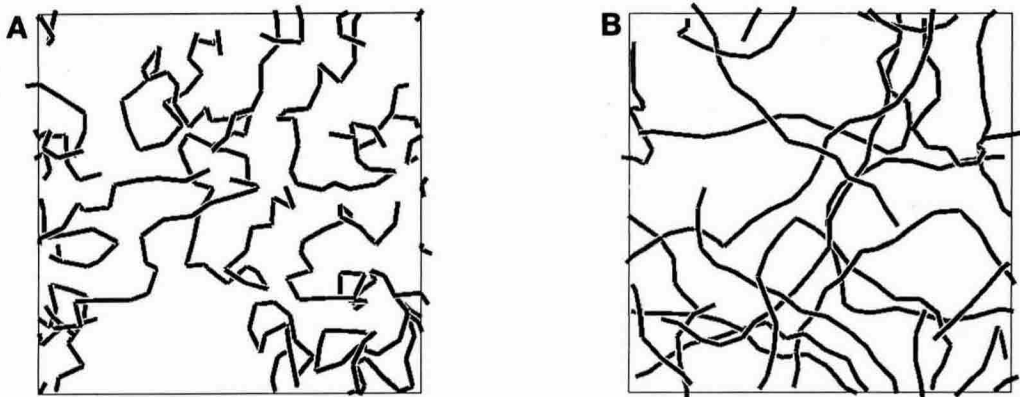


Fig. 2. Schematic of several flexible (A) and rigid or stiff (B) chains projected into a plane. Thick lines = bonds connecting segments.

이제 분절과 파라메타를 결정하는 것과 관련하여 몇가지를 검토해 보기로 하자. 아밀로오스(amylose)를 예로 들면, 아밀로오스는 α 결합에 의해 연결된 글루코오스(glucose) 단위체의 사슬에 의해 구성된 다당류이다. 아밀로오스의 분절로서 글루코

오스 단위체를 선정하고자 하면, 사실 글루코오스 단위체는 매우 강하게 결합된 22개의 원자를 가지고 있기 때문에 분절로서 매우 잘 선정되었다고 할 수 있다. 글루코오스는 아밀로오스의 준거시적 모형의 구성단위가 되는 섹이다.

한편, 원자 수준 모형으로부터 글루코오스 단위체의 배제 부피를 이용하여 σ_{ij} 를 추정할 수 있다. 또한 아밀로오스 사슬 골격에서 서로 이웃하는 글루코오스 단위체의 질량중심간의 거리를 알 수 있다. 그러므로 U_b 의 스프링 길이 b_{ij} 를 결정할 수 있다. 또한 몇개의 글루코오스 단위체로 이루어진 사슬에 대해서 원자 수준의 모형을 사용하여 주어진 온도에서 r_{ij} 의 변동 상태를 계산할 수 있다. r_{ij} 의 변동으로부터 스프링 상수 k_{ij} 를 추정할 수 있다. 이러한 방법으로 U_b , U_s 및 U_{ij} 에 사용된 모든 파라메타 값이 주어진 고분자에 대해 결정될 수 있다.

이러한 측정은 훌륭한 직관, 경험 및 원자 수준 모형으로부터의 결과 등을 필요로 한다. 고분자 물리학에서는 이들 파라메타에 대해서 합리적인 정성적 추정을 요구하는 것으로 만족할 뿐이며 파라메타에 대한 정확한 값이 결정적으로 요구되지는 않는다. 왜냐하면 고분자 물리학에서는 고분자의 준거시적 특성(예, 사슬 길이)과 물리적 특성(확산, 점탄성 등) 사이의 기능적 형태로서의 관계를 다루기 때문이다.

스파게티와 같은 긴 사슬 모양의 고분자에 대한 동력학을 다루는 중요한 특징 중의 하나는 유효 포텐셜이 분절의 상호작용을 기술하는 데 사용될 때 하나의 사슬이 다른 사슬들과 격리되어 구분될 수 없다는 사실이 고려되어야 한다는 것이다. 다행히 (1)과 (2)식을 사용하여 사슬의 영킴을 표현할 수 있다. 구체적으로, U_{ij} 의 σ_{ij} 가 U_b 의 b_{ij} 보다 클 때 사슬의 영킴은 적절하게 표현될 수 있게 된다.

준거시적 모형의 예로서 Hookean dumbbell model이 있다. 유연한 긴 사슬 모양의 고분자에 대해서 스프링에 의해 연결된 두 개의 강체구(hard sphere)로 구성된 아령 모양으로 모형화한 것이다. 이러한 기본 모형은 고분자 물리학에서 여러가지 유형의 문제를 잘 설명할 수 있다. 또다른 여러가지 모형들은 길이와 시간 수준에 따라서 다양한 특성들을 표현할 수 있다.

유효 포텐셜의 형태는 다양하게 표현될 수 있다. (1)과 (2)식은 유효 포텐셜의 한 예에 지나지 않는다. 유효 포텐셜은 정확한 밀도를 산출할 수 있어

야 유용한 셋트가 될 수 있다. 유효 포텐셜을 기술할 때 두 분절 사이의 최소거리는 그에 대응하는 두 원자 집단간의 최소거리와 일치해야 한다. 이것은 분절의 반경분포함수(radial distribution function)의 주 피크와 골짜기가 그에 대응하는 원자 집단의 질량 중심에 의한 반경분포함수의 주 피크 및 골짜기와 일치해야 함을 의미한다. 마찬가지로 overall stiffness, 고분자의 회전 반경, 정전에너지 등도 두 분절 사이의 특성과 두 원자 집단 사이의 특성이 일치해야 유용한 유효 포텐셜로 인정될 수 있다.

분명히, 유효 포텐셜은 원자 수준의 고분자 문제에서는 사용될 수 없다. 고분자의 결정 구조는 분절들의 유효 포텐셜을 사용하여 연구될 수는 없다. 이러한 문제에서는 자세한 원자 구조와 원자 사이의 포텐셜을 필요로 한다. 고분자 모형으로서 분절에 의해 사슬을 다루는 가장 큰 장점은 계산량과 기억용량의 상당한 절감에 있다. 준거시적 모형은 수백만 개의 원자들의 시스템을 수만 개의 분절들의 시스템으로 감소시킬 수 있다. 용매 분자와 같은 작은 분자는 하나 또는 두 개의 분절로 표현될 수 있다. 절감할 수 있는 계산 능력은 상호작용하는 수 많은 고분자들의 거동을 집단적으로 시뮬레이션 하는 데 사용될 수 있다.

4.2 분자동력학 시뮬레이션

분자동력학(molecular dynamics)은 상호작용하는 수많은 입자들을 시뮬레이션 하는 방법이다. 분자 시스템에서 모든 입자들은 주어진 포텐셜에 따라 상호작용을 하게 된다. 모든 입자들에 대한 Newton 방정식은 컴퓨터에 의해 수치해석적으로 해를 얻을 수 있다.

고분자의 준거시적 모형은 열확산, 열축소 또는 기계적 변형을 일으키는 시스템에 대한 분자동력학을 필요로 한다. 그런 시스템은 Gibb's ensemble로 알려져 있다. 그러므로 분자동력학은 Gibb's ensemble에서 시스템을 시뮬레이션 하기 때문에 고분자의 준거시적 관점을 다룰 때 사용된다.

Gibb's ensemble에서의 시스템(Gibb 시스템이라

함)은 시스템의 환경과 상호작용을 하게 된다. 그래서 상호작용의 효과는 분자동력학의 운동방정식으로 귀결되어야 한다. 환경(예, 열탕)은 거의 무한대의 입자를 가지고 있고 직접 분자동력학에 포함시키는 것은 불가능하기 때문에 여러가지 가정을 통해서 동력학적 변수를 시스템에 도입하게 된다.

시스템에 대한 동력학은 시스템의 Lagrangian (또는 Hamiltonian)을 정의함으로써 기술된다. Lagrangian은 입자들의 위치와 속도에 대한 수학적 함수이다. 시스템이 환경과 결합될 때 Lagrangian은 환경에 의한 추가항이 필요하게 된다.

준거시적 분자동력학에서 Lagrangian은 다음과 같이 주어진다.

$$L = (\text{kinetic energy}) - (\text{potential energy}) \\ + (\text{terms for temperature fluctuations}) \\ + (\text{terms for density fluctuations and deformation}) \dots\dots\dots(3)$$

여기서, L : 입자의 위치, 속도, 가상 변수 및 이들의 시간에 대한 미분의 함수

Lagrangian이 주어진다면 모든 변수에 대한 운동방정식은 Euler-Lagrange 방정식으로부터 유도된다. Gibb's ensemble에 대한 Lagrangian의 유효성과 유용성은 통계역학에 의한 이론치와 실험치의 비교에 의해 평가될 수 있다.

4.3 몬테-카를로 시뮬레이션

몬테-카를로 시뮬레이션(Monte-Carlo simulation)은 수많은 입자로 이루어진 시스템에 대해 난

수와 통계적 샘플링에 의해 열역학적 평형상태에 있는 시스템의 평균적인 물리량을 계산하는 방법이다.

입자의 구조와 몇 가지 input parameter의 함수로서의 W에 대해서, W의 통계적 평균($\langle W \rangle$)은 다음과 같이 정의된다.

$$\langle W \rangle = \frac{\int W \exp\left(\frac{-U}{kT}\right) dq}{\int \exp\left(\frac{-U}{kT}\right) dq} \dots\dots\dots(4)$$

- 여기서 dq : 입자들의 모든 위치를 나타내는 셋트
- k : Boltzmann 상수
- T : 온도
- U : 시스템의 전포텐셜 에너지
- U, W : 입자의 위치 함수

거의 모든 몬테-카를로 시뮬레이션에서는 Metropolis 알고리즘을 사용한다. 시스템의 평형 성질들은 입자들의 구조 함수인 U가 알려지기만 하면 Metropolis 알고리즘에 의해 탐구될 수 있다. 통계적으로 신뢰할 만한 값을 얻기 위해 W는 다양한 입자 구조에 대해서 많은 시간이 소요되는 계산을 통해 얻어진다.

몬테-카를로 방법의 특징 중의 하나로서, 이 방법은 열적 평형 상태 또는 정상 상태의 시스템을 다룰 수 있을 뿐이기 때문에 시스템의 시간에 대한 거동을 시뮬레이션 할 수는 없다는 것이다. 그외에 몬테-카를로 방법은 열적 평형상태를 크게 벗어나지 않는 범위 내에서는 그 시스템의 반응함수를 다룰 수 있게 된다. 이런 경우 반응 함수는 시스템의 평형 성질에만 의존하게 된다.

(다음호에 계속)